

*Journal of Organometallic Chemistry*, 431 (1992) 17–26  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22565

## Sur la stabilisation d'une germa-imine par effet stérique et mésomérie

Monique Rivière-Baudet et Alain Morère

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 19 novembre 1991)

### Abstract

Delithiochlorination of *N*-lithio-*N*-dimesitylchlorogermyl-3-amino-2-methyl-thiophoate at low temperature leads to the corresponding germa-imine, stabilized by the steric effects of mesityl substituents linked to germanium and possibly by mesomeric effects with the thiophoate group. This germa-imine, stable at room temperature was characterized by spectrometry (IR, UV, RMN, DCi mass spectrometry). With specific reagents (MeOH, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>, etc.) the reactivity is different from that of cyclodigermazanes, dimers of germa-imines; stoichiometric addition of MeOH and HCl without cleavage of germanium–nitrogen bond is observed. 3,5-Di-*t*-butylorthoquinone leads to the expected germadioxolane, through decomposition of the transient 1,4-cycloadduct observed in <sup>1</sup>H NMR.

### Résumé

La delithiochlorination à basse température du *N*-lithio *N*-dimésitylchlorogermyl 3-amino 2-thiophoate de méthyle conduit à la germa-imine correspondante stabilisée par l'effet stérique des radicaux mésityles liés au germanium et la possibilité d'une conjugaison avec le groupement thiophoate.

Cette germa-imine stable à température ambiante a pu être caractérisée par voie physicochimique (IR, UV, RMN et spectrographie de masse en DCi/CH<sub>4</sub>). Elle présente vis-à-vis de réactifs spécifiques (MeOH, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>, etc) une réactivité totalement différente de celle des cyclodigermazanes dimères de germa-imines. Nous avons pu observer notamment l'addition stoechiométrique de MeOH et de HCl sans clivage de la liaison germanium–azote. La réaction avec la 3,5-di-*t*-butylorthoquinone conduit au germadioxolane attendu, par décomposition du cycloadduit-1,4 instable observé intermédiairement par <sup>1</sup>H RMN.

---

### Introduction

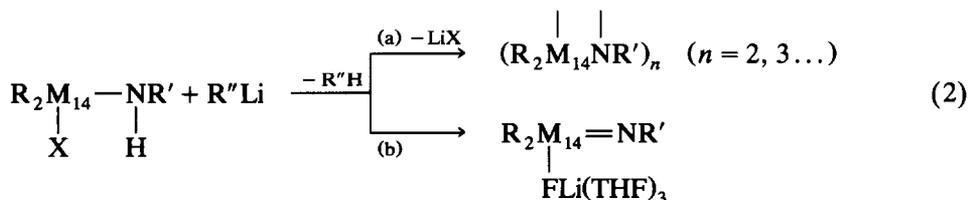
Les travaux publiés ces dernières années dans le domaine des dérivés à germanium doublement lié [1–3] montrent que si l'obtention des germa-imines

---

Correspondence address: Dr. M. Rivière-Baudet, Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.

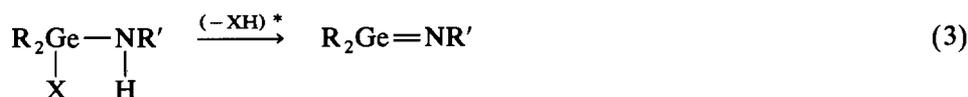
transitoires hautement réactives est relativement facile, il n'existe à l'heure actuelle que peu d'exemples de synthèse de germa-imines suffisamment stables pour être isolées ou caractérisées par diverses méthodes physico-chimiques [1-3]. Ces dernières ont été obtenues par des méthodes particulières comme: l'interaction germylène-diazoïque [4]; l'interaction germylène-azoture [3,5,6]; la photolyse d'azoture de germanium [7,8]; la deshydratation intermoléculaire entre un dérivé nitrosé et le germane [9].

La réaction d'élimination d'halogénure alcalin, parfaitement adaptée à la synthèse des germaphosphènes (éq. 1) n'a conduit jusqu'à présent dans le cas des *N*-organohalogéngermyl *N*-alkyl ou *N*-aryl amines qu'aux cyclogermazanes correspondants [1,10] (éq. 2a). Lorsque R et R' présentent un effet stérique suffisant, le cyclodigermazane (dimère de la germa-imine) se forme sélectivement [11,12].



Quand une certaine contrainte stérique est atteinte, la réaction d'élimination par délithiohalogénéation est difficile [12] et peut même devenir incomplète. Dans certains cas les sels complexés correspondants sont très stables [13a,b] (éq. 2b) et ne conduisent aux métalla-imines que dans des conditions particulières, après échange du groupe partant [13c].

Notre propos était donc d'utiliser des organochlorogermylamines secondaires présentant une liaison germanium-chlore suffisamment activée pour permettre la réaction d'élimination générale (éq. 3) et la formation de germa-imines stables et isolables.

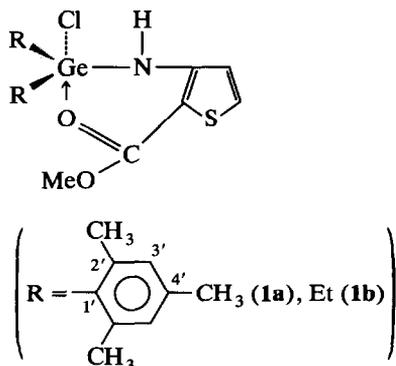


## Résultats et discussion

Nous avons observé récemment [14,15] qu'un ligand particulier, le 2-thiophoate de méthyle (TP) lié à l'azote, permettait d'obtenir dans les organochlorogermyl-

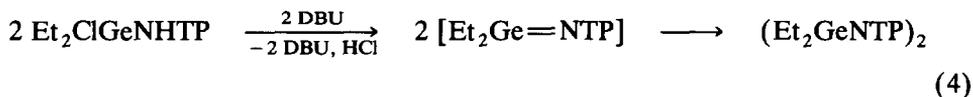
\* Par deshydrohalogénéation sous assistance nucléophile d'une amine ou par délithiohalogénéation en présence de <sup>t</sup>BuLi.

amines secondaires  $R_2ClGeNHTP$ , une activation de la liaison germanium-chlore sous l'assistance nucléophile du groupement ester.



Ce groupement pourrait donc d'une part faciliter la réaction d'élimination dans ces organochlorogermynes secondaires et d'autre part stabiliser la germa-imine formée par un effet de conjugaison, utilisé par Glidewell dans le cas d'une germa-imine d'un autre type à structure électronique délocalisée [4].

La réaction de deshydrohalogénéation de  $Et_2ClGeNHTP$  (**1b**) conduit à un cyclodigermazane parfaitement stable qui a pu être isolé et caractérisé [15]. Il présente notamment en cryométrie et spectrographie de masse, la masse du dimère  $(Et_2GeNTP)_2$  et en IR la bande caractéristique  $\nu(Ge-N-Ge) = 844\text{ cm}^{-1}$ . Il est donc vraisemblablement formé par dimérisation de la germa-imine transitoire instable correspondante (éq. 4).



Il était donc intéressant d'accroître l'effet stérique autour du germanium dans le but de rendre la germa-imine intermédiaire plus stable et isolable.

A partir de  $Mes_2ClGeNHTP$ , la réaction de déchlorhydratation en présence d'amine (DBU) devient difficile du fait de l'encombrement stérique et nous avons eu recours au germynamidure de lithium correspondant. La réaction de *N*-lithiation par le  $^tBuLi$  est assez sélective à basse température ( $-30^\circ\text{C}$ ) et l'élimination de  $LiCl$  est observée (éq. a, Schéma 1).

Par contre, pour des températures légèrement plus élevées, à partir de  $20^\circ\text{C}$ , on observe la formation de quantités appréciables (10 à 15%) de sous-produits de *t*-butylation: principalement d'addition du  $^tBuLi$  sur la fonction ester conduisant au composé **4** (éq. b, Schéma 1), dont la nature a pu être confirmée par spectrométrie de masse.

Le produit réactionnel issu de la délithiochloration à basse température a pu être isolé sous forme d'un solide amorphe orangé sensible à l'air ambiant. Sa masse déterminée par spectrographie de masse ( $DCl/CH_4$ ) est celle du monomère **3**. En IR le fait qu'aucune bande  $\nu(Ge-N-Ge)$  ne soit observée confirme l'absence de formation de polygermazanes en quantité appréciable. L'abaissement, par comparaison à l'amine initiale  $TPNH_2$ , de la fréquence  $\nu(C=O)$  ( $\Delta\nu(C=O) = -17\text{ cm}^{-1}$ ) pourrait s'expliquer par un accroissement de la conjugaison dans **3**. Cette hypothèse semble confirmée par l'effet bathochrome observé en UV. En RMN du

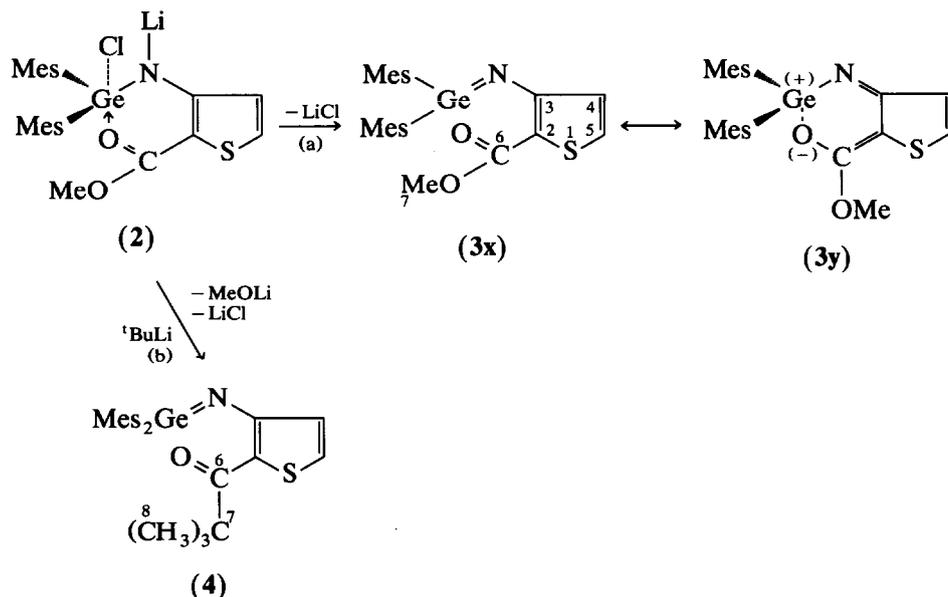


Schéma 1.

$^{13}\text{C}$  le déblindage du C3 comparativement à  $\text{TPNH}_2$  et le blindage du C1' du groupement mésityle comparativement à l'halogénure  $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$  pourrait s'expliquer par une certaine participation de la forme polarisée 3y. En effet, dans la forme 3x, l'influence du groupement  $\text{>Ge=N-}$  devrait induire un déblindage du C1' alors que dans la forme 3y l'électrophilie renforcée du centre germanié peut induire le blindage observé.

Cependant cette germa-imine, relativement stable thermiquement à température ambiante, apparaît extrêmement sensible à l'hydrolyse. Elle n'a pu être totalement débarrassée des sous-produits réactionnels (< 20%) constitués principalement du produit de t-butylation 4, de traces de *gem*-diamine  $\text{R}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$  [14] lorsque le produit initial 1a comporte des traces de  $\text{TPNH}_2$ , et du produit d'hydratation 9 détecté par IR, RMN, spectrométrie de masse, par comparaison à un échantillon authentique dont la synthèse est décrite ci-après (éq. 11). Elle a cependant pu être caractérisée chimiquement dans diverses réactions reconnues comme spécifiques de ces composés [4,8,9,17,18].

La même germa-imine 3 peut également être obtenue à partir du dimésityl-fluorogermaminothiophosphate de méthyle par délithiofluoration à  $-20^\circ\text{C}$  selon une réaction semblable à celle du Schéma 1.

L'action de 3 sur le chlorhydrate de triéthylamine conduit par addition d'acide chlorhydrique à l'organochlorogermammine secondaire initiale 1a. Le méthanol s'additionne également sur 3 pour donner l'organométhoxygermammine secondaire correspondante 5 (Schéma 2) sans clivage appréciable de la liaison  $\text{Ge-N}$  dans 3. 3 additionne plus difficilement la diméthylamine et par contre s'hydrate très facilement à l'air ambiant.

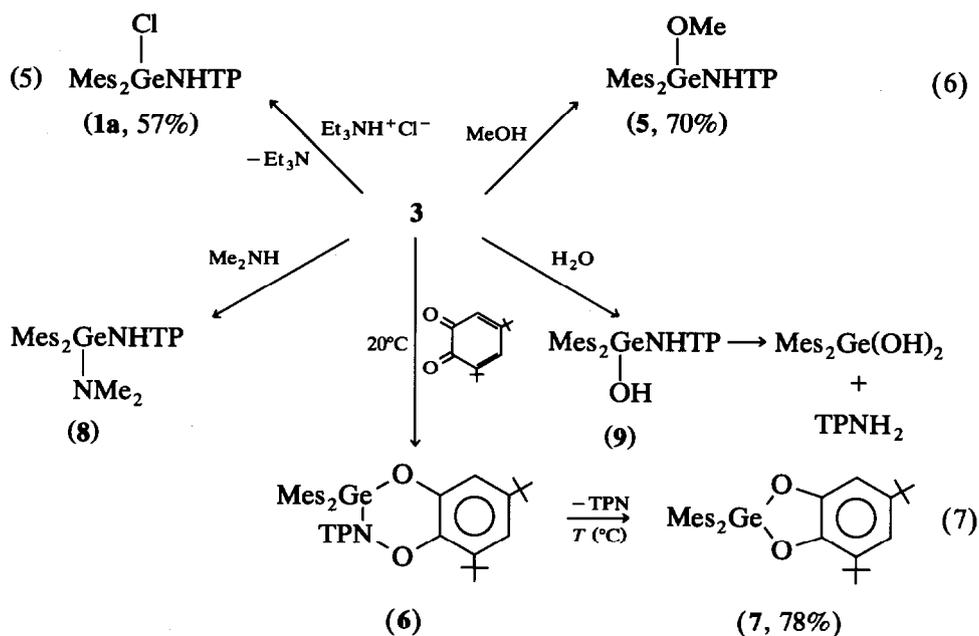
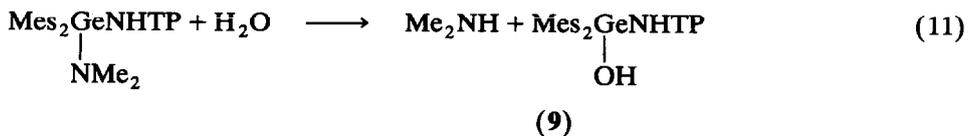
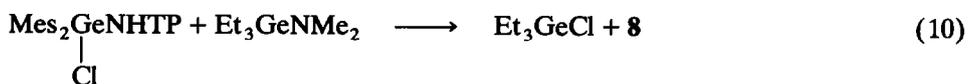
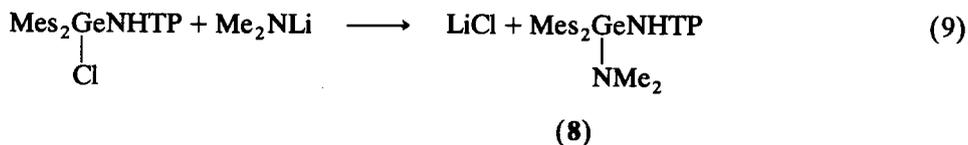
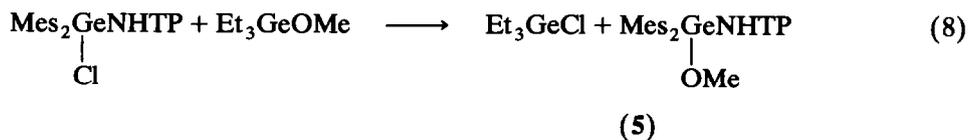
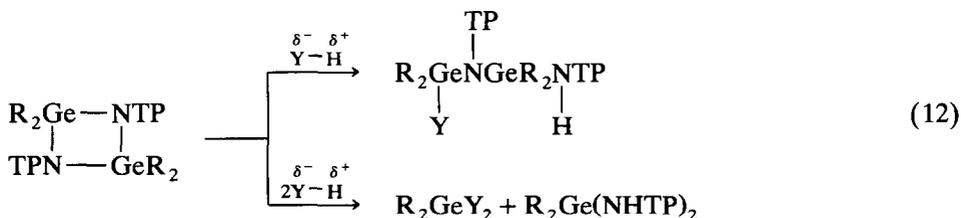


Schéma 2.

Les composés **5**, **8** et **9** ont pu être synthétisés par d'autres voies (éqs. 8–11).



Les deux réactions d'addition (éqs. 5 et 6, Schéma 2) apparaissent spécifiques des germa-imines. Elles conduisent en effet à un résultat totalement différent de celui observé dans le clivage des cyclodigermazanes de structure similaire [16] (éq. 12).



(Y-H = MeOH; Et<sub>3</sub>N, HCl) (R = Et)

La réaction avec la 3,5-di-t-butylorthoquinone à température ambiante donne, vraisemblablement suivant une réaction par transfert monoélectronique [17] un adduit transitoire **6** observé en <sup>1</sup>H RMN. Peu stable, **6** se décompose en germa-dioxolanne **7** (éq. 7, Schéma 2), comme cela a déjà été observé précédemment pour des structures analogues [17].

En conclusion, les réactions de délithiohalogénéation des 3-dimésitylhalogéno-germylamino 2-thiophoates de méthyle donne un produit monomère dont les caractéristiques physicochimiques et la réactivité, différentes des cyclo-di-germazanes apparaissent caractéristiques d'une germa-imine stable à température ambiante mais encore trop réactive pour pouvoir être isolée pure. Nous projetons d'étendre cette étude à des structures encore plus chélatées, soit en remplaçant le groupement ester du thiophoate par la fonction amide, soit en étendant cette étude à des structures chélatées à cinq chaînons.

## Partie expérimentale

Tous les dérivés germaniés préparés ou utilisés ont été manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon ou azote). Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres.

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques d'analyses usuelles: CPV: HP 5890 série II (colonne SE 30, référence interne Et<sub>4</sub>Ge ou Bu<sub>4</sub>Ge); <sup>1</sup>H RMN: Varian EM 360 A à 60 MHz, Bruker AC 80; IR: FT Perkin-Elmer série 1600. Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Rybermag R 1010 H en impact électronique (Ei) ou en ionisation chimique et désorption (DCi, CH<sub>4</sub>). Les points de fusion ont été mesurés sur un microscope à platine chauffante Reichert.

Pour le groupement NTP, la numérotation adoptée est celle indiquée dans le Schéma 1.

### Préparation de Mes<sub>2</sub>Ge=NTP (3)

#### A partir du chlorure 1a

A une solution de Mes<sub>2</sub>ClGeNHTP [14] (2 mmol) dans 4 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, et 3 ml de THF est ajouté lentement à -30°C le <sup>1</sup>BuLi (1.9 mmol). Le mélange est

lentement ramené à température ambiante puis abandonné 6 h sous agitation. Il y a précipitation de LiCl éliminé par filtration sur cellite anhydre. Le filtrat orangé obtenu est concentré sous pression partielle et laisse un résidu visqueux. Ce dernier est repris par 2 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La solution obtenue est centrifugée, canulée dans un tube de Schlenk puis concentrée sous pression partielle (10<sup>-2</sup> mmHg) pendant 2 h. Une poudre amorphe jaune orangé est ainsi obtenue: 0.86 g. Rdt. 93%. *F* 78–80°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)  $\nu(\text{C=O})$  1663;  $\nu(\text{C=C})$  1603; (TPNH<sub>2</sub>:  $\nu(\text{C=O})$  1680;  $\nu(\text{C=C})$  1604); ( $\nu(\text{Ge-N-Ge})$  absent). UV:  $\lambda_{\text{max}}$  325 et 261 nm correspondant, par rapport à TPNH<sub>2</sub> (307 et 256 nm), à un effet bathochrome marqué (solvant: cyclohexane). <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): 6.62, (d, H4); 6.73 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) + 6.75 (H5) (m); 3.79 (s, H7); 2.40 (s, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.25 (s, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)/TMS) 102.54 (C2); 157.27 (C3); 131.20 (C4); 120.27 (C5); 165.69 (C6); 51.10 (C7); Mes 133.89 (C1'); 143.44 (C2'); 129.66 (C3'); 140.04 (C4'); 23.19 (*o*-CH<sub>3</sub>); 21.03 (*p*-CH<sub>3</sub>). Masse: (DCi, CH<sub>4</sub>): ( $M^{++} + 1$ ) 468; ( $M^{++} + 1 - \text{CH}_3$ ) 453; ( $M + 1 - \text{MeOH}$ ) 436. En outre, aucune trace de produit de poids moléculaire élevé (Mes<sub>2</sub>GeNTP)<sub>n</sub> ou de leurs fragments polygermaniés ne sont observés sur le spectre de masse (Ei ou DCi, CH<sub>4</sub>). Cryométrie dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: trouvée: 457; calculée: 466.

La même réaction effectuée à -20°C puis à 0°C montre la formation d'un produit secondaire **4** détecté et identifié par RMN et spectrographie de masse (~ 10–15%).

**4**: IR (cm<sup>-1</sup>)  $\nu(\text{C=O})$  1660 (épaulement);  $\nu(\text{C=C})$  1595 (épaulement). <sup>1</sup>H RMN: (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ) 6.60 (d, H4); 6.71 (d, *J*(4–5) 5.5 Hz, H5); 1.36 (s, <sup>t</sup>Bu); 6.83 (s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 2.44 (s, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.29 (s, *p*-CH<sub>3</sub>). Masse (DCi, CH<sub>4</sub>) ( $M^{++} + 1$ ) 494.

#### *A partir de Mes<sub>2</sub>Ge(F)NHTP*

*Préparation de Mes<sub>2</sub>Ge(F)NHTP.* A une solution de TPNH<sub>2</sub> (0.135 g; 0.859 mmol) dans 3 ml de benzène est ajouté à 0°C <sup>t</sup>BuLi dans l'hexane (0.859 mmol). Après retour à température ambiante, le mélange est ajouté, à 0°C, sur Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> (0.301 g; 0.861 mmol) dissous dans 6 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Après 3 h sous agitation à 20°C, LiF est éliminé par filtration. Le filtrat jaune est concentré sous pression réduite et conduit à 0.395 g de Mes<sub>2</sub>Ge(F)NHTP. Rdt. 94%. *Eb.* 145°C/0.15 mmHg. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): 2.43 (d, *J*(H/F) 1.70 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.30 (s, *p*-CH<sub>3</sub>); 6.88 (d, *J*(H/F) 0.58 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 3.81 (s, OCH<sub>3</sub>); 7.17 (d, H5); 6.69 (d, d, *J*(4/5) 5.5 *J*(4/F) 2.05 Hz, H4); 7.39 (d, *J*(NH/F) 6 Hz, NH). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): Mes: 22.91 (*o*-CH<sub>3</sub>); 21.20 (*p*-CH<sub>3</sub>); 130.15 (C1'); 143.69 (C2'); 129.67 (C3'); 141.08 (C4'); TP: 103.05 (C2); 155.95 (C3); 131.48 (C4); 120.55 (C5); 165.59 (C6); 51.18 (C7). <sup>19</sup>F RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm/CF<sub>3</sub>COOH):  $\delta(\text{F})$  -83.30 (s, l). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$  3327;  $\nu(\text{CO})$  1668;  $\nu(\text{COC})$  1226. Masse: (Ei):  $M^{++}$  487; ( $M^{++} - \text{MeOH}$ ) 455; ( $M^{++} - \text{Mes}$ ) 368; ( $M^{++} - \text{TPNH}$ ) 331.

*Préparation de 3.* A Mes<sub>2</sub>Ge(F)NHTP (0.364 g; 0.749 mmol) dissous dans 2 ml de benzène et 1 ml de THF est ajouté goutte à goutte à -20°C <sup>t</sup>BuLi (0.749 mmol). Après 30 min sous agitation à température ambiante, LiF formé est filtré sur fritté. Le filtrat, après évaporation des solvants conduit à 0.304 g de poudre orange identifiée à **3**. Rdt. 87%.

#### *Réaction de 3 avec Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*

A **3** (0.188 g, 0.4 mmol) en solution dans 3 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> est ajouté Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (0.058 g, 0.42 mmol). Le mélange est chauffé en tube scellé pendant 18 h à 50°C.

Après centrifugation du  $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$  résiduel, la concentration de la solution sous pression partielle conduit à une poudre amorphe jaune 0.17 g que l'analyse par IR et  $^1\text{H}$  RMN montre constitué de 57% de  $\text{Mes}_2\text{ClGeNHTP}$  [14].

#### Réaction de 3 avec MeOH

A **3** (0.15 g, 0.32 mmol) en solution dans 2  $\text{cm}^3$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est ajouté 1.5  $\text{cm}^3$  d'une solution de méthanol dans l'éther à 10 g/l (0.47 mmol). On observe une décoloration progressive de la solution du rouge orangé vers le jaune. Le mélange est chauffé à 50°C puis concentré sous pression partielle et le résidu obtenu 0.17 g analysé et identifié par rapport à un échantillon authentique de **5** (cf. ci-après). Rdt. 70%.

#### Préparation de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)\text{NHTP}$ (**5**)

A  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NHTP}$  (0.652 g; 1.30 mmol) dissous dans 4 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , est ajouté  $\text{Et}_3\text{GeOMe}$  (0.505 g; 2.65 mmol). Le mélange est ensuite placé en tube scellé pendant 72 h à 70°C. L'évaporation du solvant et des produits triéthylgermaniés sous  $10^{-2}$  mmHg conduit à 0.526 g d'un résidu visqueux identifié à  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)\text{NHTP}$  (**5**) pratiquement pur mais indistillable sans décomposition. Rdt. 81%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): 6.56 (d, H4); 7.08 (d,  $J(4/5)$  5.5 Hz, H5); 3.79 (s, H7); 6.81 (s,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 7.59 (s, NH); 3.48 (s,  $\text{GeOCH}_3$ ); 2.45 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ); 2.23 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): Mes: 23.21 (*o*- $\text{CH}_3$ ); 21.06 (*p*- $\text{CH}_3$ ); 131.20 (C1'); 143.41 (C2'); 129.68 (C3'); 140.05 (C4'); TP: 102.11 (C2); 157.18 (C3); 131.25 (C4); 120.27 (C5); 165.70 (C6); 51.07 (C7); 51.65 ( $\text{GeOCH}_3$ ). IR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})$  3351;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1669;  $\nu(\text{COC})$  1220. Masse (Ei):  $M^{++}$  499; ( $M^{++} - \text{OCH}_3$ ) 468; ( $M^{++} - \text{TPNH}$ ) 343.

#### Préparation de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{NMe}_2)\text{NHTP}$ (**8**)

(a) A  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NHTP}$  **1a** (0.503 g, 1.00 mmol) dissous dans 3 ml de benzène est ajouté  $\text{Me}_2\text{NLi}$  (1.00 mmol) dans 2 ml de THF. L'addition est légèrement exothermique. Après 3 h sous agitation à 20°C et évaporation des solvants sous pression réduite, le résidu repris par du benzène est filtré. L'évaporation du filtrat sous pression réduite conduit à 0.442 g d'un liquide visqueux orangé identifié à **8**. Rdt. 53%.

(b) A **1a** (0.854 g; 1.70 mmol) dissous dans 3 ml de  $\text{CDCl}_3$  est ajouté  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  (0.346 g; 1.70 mmol). Après 45 min à 20°C et évaporation du chloroforme et du chlorure de triéthylgermanium sous  $10^{-2}$  mmHg le résidu (0.791 g) est identifié à **8**. Rdt. 91%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): 7.10 (d, H4); 6.33 (d,  $J(4-5)$  5.5 Hz, H5); 2.54 (s,  $\text{NCH}_3$ ); 3.77 (s, H7); 6.81 (s,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 2.37 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ); 2.25 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): Mes: 22.67 (*o*- $\text{CH}_3$ ); 21.03 (*p*- $\text{CH}_3$ ); 133.56 (C1'); 143.12 (C2'); 129.56 (C3'); 139.20 (C4'); TP: 101.06 (C2); 158.15 (C3); 130.69 (C4); 120.77 (C5); 165.64 (C6); 50.96 (C7); 39.43 (NMe). IR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})$  3333;  $\nu(\text{CO})$  1664;  $\nu(\text{COC})$  1221. Masse ( $\text{DCi}/\text{CH}_4$ ): ( $M^{++} + 1$ ) 513. ( $M^{++} + 1 - \text{Me}_2\text{NH}$ ) 468.

#### Préparation de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OH})\text{NHTP}$ (**9**)

Le composé **8** (0.440 g; 8.61 mmol) dissous dans 6 ml de benzène est laissé 3 jours à l'air. Il se forme un précipité blanc, insoluble dans le benzène. Ce précipité 0.264 g est lavé 2 fois au benzène puis séché sous pression réduite. Rdt. 63%. F

177–180°C.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm/TMS): 6.70 (d, H4); 7.15 (d,  $J(4-5)$  5.5 Hz, H5); 3.78 (s, H7); 7.23 (s, NH); 1.59 (s, OH); 6.83 (s,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 2.41 (s,  $o\text{-CH}_3$ ); 2.26 (s,  $p\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): Mes: 23.21 ( $o\text{-CH}_3$ ); 21.10 ( $p\text{-CH}_3$ ); 132.34 ( $\text{C}1'$ ); 143.23 ( $\text{C}2'$ ); 129.69 ( $\text{C}3'$ ); 140.24 ( $\text{C}4'$ ); TP: 102.28 ( $\text{C}2$ ); 156.79 ( $\text{C}3$ ); 131.38 ( $\text{C}4$ ); 129.51 ( $\text{C}5$ ); 165.61 ( $\text{C}6$ ); 51.12 ( $\text{C}7$ ). IR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH})$  3323;  $\nu(\text{OH})$  3631;  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1664;  $\nu(\text{COC})$  1224. Masse ( $\text{DCi}/\text{CH}_4$ ): ( $M^{++} + 1$ ) 486; ( $M^{++} + 1 - \text{H}_2\text{O}$ ) 468.

#### Réaction de 3 sur la diméthylamine

Un échantillon de **3** dissous dans 2 ml de benzène est placé en tube scellé à 60°C pendant 48 h en présence d'un excès de  $\text{Me}_2\text{NH}$  anhydre. L'analyse  $^1\text{H}$  RMN du mélange montre la formation de **8** (27%).

#### Réaction de 3 avec la 3,5 di-*t*-butylorthoquinone

Dans un tube de RMN purgé à l'argon, **3** (0.019 g; 0.04 mmol) et la 3,5 di-*t*-butylorthoquinone (0.008 g; 0.036 mmol) sont dissous dans 0.5  $\text{cm}^3$  de  $\text{C}_6\text{D}_6$ . A 20°C la solution initiale rouge vire au vert. La réaction suivie par  $^1\text{H}$  RMN montre la disparition progressive des signaux de la quinone ( $\delta(^t\text{Bu}) = 0.83$  (s); 1.15 (s)) et l'apparition d'un nouveau produit caractérisé par deux signaux du groupe mésityle différents de ceux du produit initial **3** ( $\delta(o\text{-CH}_3)$  2.53 et  $\delta(p\text{-CH}_3)$  2.02 ppm (s)) et  $\delta(^t\text{Bu}) = 1.20$  à 0.90 ppm (s.l) différent de ceux de la quinone initiale.

Après 2 h à environ 30°C (température de la sonde RMN), on voit apparaître les signaux caractéristiques du germadiexolane **7** (cf. ci-après). Un chauffage du mélange réactionnel à 60°C accélère la décomposition de l'adduit intermédiaire et conduit majoritairement au produit final **7** (78%). Ce dernier a été identifié à partir de ses caractéristiques spectrales [19] dosé par CPV par rapport à un échantillon authentique et son identité confirmée par spectrographie de masse:  $M^{++} = 532$ .

**7**:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ ): 6.63, 7.17 et 7.42 (s) (d,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 2.00 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1.65 et 1.39 (s,  $^t\text{Bu}$ ) [18].

#### Références

- 1 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Germanium, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1982, Ch. 10, p. 399.
- 2 J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 241 et *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 121.
- 3 J. Barrau, J. Escudie et J. Satgé, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 283.
- 4 (a) C. Glidewell, D. Lloyd, K.W. Lumbard et J.S. MacKechnie, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 343; (b) C. Glidewell, D. Lloyd, K.W. Lumbard, J.S. MacKechnie, M.B. Hurtshouse et L.R. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2981; *ibid.*, (1987) 501, (c) C. Glidewell, D. Lloyd et N. Wiberg, *Struct. Chem.*, 1 (1990) 151; *ibid.*, 1 (1990) 317.
- 5 M. Veith, S. Becker et V. Huch, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 186.
- 6 (a) J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer et A. Meller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 245; (b) A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag et G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1123.
- 7 T. Tsumuraya et W. Ando, *Chem. Lett.*, (1989) 1043.
- 8 M. Rivière-Baudet, J. Satgé et A. Morère, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) C7.
- 9 H.G. Ang et F.K. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 310; *J. Fluorine Chem.*, 43 (1989) 435.
- 10 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sauger et R.C. Shrivastava, *Metal and Metalloid amides*, Wiley, New York, 1980.

- 11 G. Lacrampe, H. Lavayssière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 102 (1983) 21.
- 12 M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun, J. Satgé et M. Ahra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1992) sous presse.
- 13 (a) R. Boese et U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C17; (b) D. Stalke, U. Pieper, S. Vollbricht et U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1513; (c) S. Walter, U. Klingebiel et D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 319.
- 14 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, A. Morère et C. Abdennadher, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 131.
- 15 M. Rivière-Baudet et A. Morère, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 62 (1991) 211.
- 16 A. Khallaayoun, A. Morère et M. Rivière-Baudet, *Main Group Met. Chem.*, 14 (1991) 89.
- 17 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Khallaayoun, J. Satgé et K. Rauzy, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 77.
- 18 M. Veith, A. Detemple et V. Huch, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1135.
- 19 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 157.